



KAPITEL 6 / CHAPTER 6⁶ UNSTABLE PAIRS AND SUPERIONIC STATE

DOI: 10.30890/2709-2313.2022-13-02-008

Вступ.

Основною властивістю суперіонних кристалів (СІК) (інша назва – тверді електроліти) є їх висока іонна провідність σ у твердій фазі, яка може досягати значень, характерних для розплавів іонних кристалів і навіть перевершувати їх. Такий ефект обумовлений зникненням впорядкування в однієї з підрешіток кристала (частіше катіонної) при збереженні регулярного розташування атомів в інших підрешітках. Типовими прикладами таких сполук є AgI , PbF_2 , Ag_4RbI_5 .

Причиною виникнення високої іонної провідності є різке збільшення ступеня дефектності (аж до повного зникнення порядку) однією з підрешіток кристала, як правило, в результаті фазового переходу (ФП) I або II роду.

Тверді електроліти використовуються для створення компактних та надійних джерел струму, перетворювачів електричних сигналів (інтегратори-кулонметри, елементи пам'яті, елементи затримки, електричні ключі тощо), сенсорних систем для створення датчиків температури, тиску, прискорення та складу навколишнього середовища.

Механізми зникнення порядку однієї з кристалічних підрешіток та іонного переносу становлять великий інтерес і широко обговорювалися протягом останніх десятиліть.

У більшості існуючих моделей передбачається, що причиною переходу є колективна взаємодія пар Френкеля вакансія – іон у міжвузлі, висока концентрація яких визначає приналежність тієї чи іншої сполуки до СІК. При цьому, як правило, використовуються традиційні уявлення про пари Френкеля, як про дефекти з практично нескінченним часом життя та відсутністю зв'язку міжвузельного дефекту та вакансії, з якою він пов'язаний народженням.

Велика кількість експериментальних фактів свідчить про надзвичайну важливість колективних ефектів для розгляду як термодинамічних, так і кінетичних характеристик СІК (див., наприклад [1]). До таких даних, зокрема, належать наявність у багатьох СІК, крім власне суперіонного, ще й фазового переходу II роду, пов'язаного зі стрибком енергії активації провідності E_σ , існування в СІ стані мікродоменів, існування загального для всіх досліджених

⁶Authors: Reshetnyak Yuriy



СІК зростання провідності σ в мікрохвильовому діапазоні частот дані ЯМР, що підтверджують наявність кореляції в системі рухомих іонів. Слід також наголосити, що кристалохімічні критерії для суперіонних та сегнетоелектричних кристалів практично збігаються. Оскільки колективні ефекти грають на вирішальній ролі у виникненні сегнетоелектричного стану, можна припустити, що вони грають істотну роль й у СІК.

Цікавим є питання про радіаційну стійкість СІК. Аналізується вплив радіації на термодинаміку суперіонних кристалів (СІК) у моделі, що передбачає кореляцію в розташуванні міжвузельного іона та вакансії, з якою він пов'язаний з народженням. Вважається, що радіаційні дефекти не вносять змін до енергії системи та враховуються лише через конфігураційну ентропію.

6.1. Точкові дефекти в кристалах.

Найбільш простими комбінаціями точкових дефектів, що забезпечують збереження заряду, є вакансія за наявності додаткового атома на поверхні кристала - вакансія Шоттки і пара Френкеля (ПФ), що складається з вакансії і атома, що належить їй та перейшов у міжвузельну позицію. Енергії утворення вакансії Шоттки E_v і пари Френкеля E_i визначаються енергією зв'язку атома в решітці, енергією релаксації решітки в області дефекту та силами відштовхування в області дефекту. Як правило, величини E_v і E_i становлять кілька електронвольт. Переважання в кристалі дефектів того чи іншого типу визначається співвідношенням їхньої енергії утворення. У більшості діелектриків енергетично вигіднішими є дефекти Шоттки, проте в ряді сполук з іонними радіусами компонентів, що сильно різняться і пухкими кристалічними структурами утворюються в основному дефекти Френкеля. До таких сполук, зокрема, відносяться суперіонні кристали, основним структурним мотивом яких є пухкість кристалічної решітки.

Крім звичайних пар Френкеля, в яких іон і вакансія незалежні один від одного, у кристалі існують також нестійкі пари (НП) вакансія - атом у міжвузлі, що знаходиться в зоні нестійкості цієї вакансії. Зоною нестійкості (ЗН) називається область навколо вакансії така, що міжвузельний атом, що потрапив до неї, рекомбінує з вакансією безактиваційно, із незалежною від температури



ймовірністю, що дорівнює 1. Існування зон нестійкості вперше було доведено Віньярдом [2], який показав, що ЗН в міді охоплює приблизно 50 вузлів решітки. Згодом Балзер [3] визначив розмір ЗН для діелектриків КСІ і КВr. Виявилось, що для цих сполук радіус ЗН значно вище, ніж у металах і дорівнює 5 постійних решітки (приблизно 30 ангстрем). У роботах [4-6] показано, що у разі, якщо НП складається із заряджених компонентів, її радіус дорівнює:

$$r_{un} = \alpha \sqrt{\frac{q_i q_v a}{\epsilon U_m}} \quad (1)$$

де q_i, q_v – заряди іона та вакансії, a – міжатомна відстань, ϵ – діелектрична проникність, U_m – енергія міграції міжвузельного іона, α – коефіцієнт порядку 1, який залежить від вибору потенціалу взаємодії дефекту з атомами решітки. НП є проміжним типом дефекту між коливаннями атома у вузлі кристалічної решітки і парами Френкеля. Як у разі коливання, іон безактиваційно повертається у вакансію, але в НП, як і в парах Френкеля, іон може відійти від вакансії на кілька міжатомних відстаней. Таким чином, якщо компоненти пари заряджені, то НП є «блимаючим» диполем зі змінним плечем і кінцевим часом життя. В [4] оцінено час життя НП для випадку кулонівської взаємодії її компонентів:

$$\tau = \frac{\pi \sqrt{m} r_{un}^{3/2}}{2\sqrt{2}q}, \quad (2)$$

де m та q – маса и заряд міжвузельного іона. При $m=10^{-22}$ грамма, $r_{un}=10^{-7}$ см, $\tau=10^{-11}$ секунди.

Очевидно, що енергія утворення НП залежить від відстані між компонентами нестійкої пари ($r \leq r_{un}$). Якщо вважати, що релаксація решітки однакова для ПФ и НП, то E_{un} и E_i пов'язані співвідношенням:

$$E_{un}(r) = E_i - \frac{q^2}{\epsilon r}, \quad (3)$$

Середня енергія утворення НП та середня відстань іон – вакансія у НП [4] дорівнюють:

$$\bar{E}_{un} = E_i - \frac{q^2}{\epsilon \bar{r}},$$

$$\bar{r} = R_0 \frac{\Gamma(-4, -R_0/a) - \Gamma(-4, -R_0/r_{un})}{\Gamma(-3, -R_0/a) - \Gamma(-3, -R_0/r_{un})}, \quad (4)$$



де $\Gamma(\alpha, x)$ – неповна гамма-функція, $R_0 = q^2 / \epsilon \bar{r}$. Оцінки показують, що при $r_{un} = 25 \text{ \AA}$, $a = 2.5 \text{ \AA}$, \bar{r} – порядку міжатомної відстані. Відповідно до [4] при $E_i \leq 2q^2 / \epsilon \bar{r}$ переважним типом дефектів у кристалі є НП. Для $\bar{r} = 3 \text{ \AA}$, $\epsilon = 5$, маємо $E_i \leq 2 \text{ эВ}$, що виконується для багатьох діелектриків. Таким чином, можна стверджувати, що фізичні характеристики кристалів, що залежать від дефектності решітки, визначаються наявністю в останніх, поряд з дефектами Шоттки і Френкеля, також і нестійких пар.

6.2. Термодинаміка суперіонного фазового переходу у моделі нестійких пар

Зникненню впорядкування решітки, як результату взаємодії термічно активованих нестійких пар, що є «миготливими» диполі з часом життя τ і плечем $q\bar{r}$, присвячені роботи [7-10]. Запропонована модель передбачає таке. Середня енергія утворення НП не залежить від напрямку вильоту міжвузельного іону. Нехай \vec{k} – деякий, довільно обраний напрямок у просторі. Тоді середнє значення проекції радіус-вектора НП \vec{R} на цей напрямок дорівнює $(-1)^m q\bar{r}/2$, де $m = 1, 2$ для випадків $(\vec{R}, \vec{k}) > \pi/2$ и $(\vec{R}, \vec{k}) < \pi/2$ відповідно. Зміна внутрішньої енергії одиниці об'єму кристала, що пов'язана з виникненням НП, дорівнює:

$$\Delta W = \sum_{m=1,2}^N \bar{E}_n \xi_{im} - \frac{1}{2} \sum_{m=1,2}^N \sum_{l=1,2}^N -1^{m+l} V_{ij} \xi_{im} \xi_{jl}, \quad (5)$$

де N – кількість вузлів розпорядкованої підрешітки в одиниці об'єму, ξ_{im} – ймовірність виникнення НП у вузлі i з орієнтацією m щодо вектора \vec{k} , V_{ij} – енергія взаємодії двох паралельних диполів з моментами $q\bar{r}/2$ у вузлах i та j . У наближенні середнього поля зміна вільної енергії кристала, що припадає на один вузол підрешітки, що розглядається, дорівнює:

$$\Delta F = (x_1 + x_2) \bar{E}_n - \varphi(x_1 - x_2)^2 + kT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + (1 - x_1 - x_2) \ln(1 - x_1 - x_2) - (x_1 + x_2) \ln f) \quad (6)$$



де x_1, x_2 – відносні концентрації НП з орієнтацією $m = 1, 2$ відповідно ($x_1 = \langle \xi_{i1} \rangle, x_2 = \langle \xi_{i2} \rangle$), $\varphi = \frac{1}{8} \mu q^2 \bar{r}^2 N, \mu$ – фактор Лоренца, число міжвузлів в зоні нестійкості. Мінімізація (6) показує, що існує три типи температурних залежностей загальної концентрації дефектів $u = (x_1 + x_2)$ и параметра порядку $z = (x_1 - x_2)/(x_1 + x_2)$. Нехай $\beta = \bar{E}_n/kT, \gamma = 2\varphi/\bar{E}_n$. Тоді при $\gamma < (\beta_0 - 1)^{-1}$ (де β_0 – корень рівняння $\beta_0 - 2f \exp(-\beta_0) - 1 = 0$) СИ ФП відсутній и z при будь яких температурах тотожно дорівнює 0.

При $(\beta_0 - 1)^{-1} < \gamma < 3/\ln(4f)$ в СІК відбуваються два ФП II рода при температурах T_{c1} и T_{c2} ($T_{c1} < T_{c2}$), які визначаються рівнянням(7):

$$1 + 2f \exp(-\beta) = 2f\beta\gamma \exp(-\beta) \quad (7)$$

При $T > T_{c1}$ відбувається швидке зростання концентрації НП u . В температурному інтервалі $T_{c1} < T < T_{c2}$ в СІК з'являється спонтанна поляризація ($z \neq 0$), яка, на відміну від сегнетоелектричної, створюється не малими статичними зміщеннями атомів, а переважним народженням короткоживучих нестійких пар у напрямку самоузгодженого поля таких самих пар. Тут немає протиріччя між виникненням порядку зі зростанням температури і 2-м початком термодинаміки, оскільки повна ентропія кристала зростає за рахунок зростання концентрації НП. При високотемпературному ФП II роду z стає рівним 0 (зникає порядок у напрямку народження НП за збереження високих значень їхньої концентрації). Цей перехід є аналогом сегнетоелектричних ФП. При $3/\ln(4f) < \gamma < 2$ в системі також здійснюються 2 ФП, аналогічних попередньому випадку, з тією відмінністю, що низькотемпературний ФП є фазовим переходом I роду, тобто параметр порядку та концентрація НП при ФП зростають стрибкоподібно.

6.3. Вплив радіації на термодинаміку фазових переходів в твердих електролітах.

Розглянемо механізм радіаційних пошкоджень у СІК у моделі нестійких



пар [5]. Припустимо, що радіаційних ушкоджень у розупорядкованій (наприклад, катіонної) підрешітці немає, тому що вони миттєво відпалюються, а для вибитих аніонів центрами захоплення є заряджені міжвузелові катіони та вакансії в аніонній підрешітці. При захопленні катіонами B аніонів A виникають нейтральні міжвузелові комплекси AB (концентрація яких n_{AB}) та вакансії в аніонній решітці з концентрацією n_V . Очевидно, що:

$$n_{AB} = n_V \quad (8)$$

Концентрація рухомих катіонів у відомих СІК становить $10^{-2} - 10^{-1}$ вузлів, що наперед більше, ніж необхідно для перекриття їх зон нестійкості. Наслідком цього є рекомбінація вибитих аніонів з центрами захоплення з ймовірністю рівною 1. Припустимо тепер, що в деякій околиці радіаційних дефектів, що виникли, сегнетоподібне впорядкування НП неможливе і вони взагалі не виникають. Таке припущення можна зробити, якщо врахувати, що при розглянутому впорядкуванні виникає осьова симетрія, а радіаційні дефекти, що виникли, створюють центрально симетричне поле. Нехай така зона охоплює f_{AB} міжвузельних позицій у катіонній підрешітці та f_V міжвузельних позицій в околиці аніонної вакансії. Вважатимемо, що радіаційні дефекти не впливають на енергію кристала, враховуватимемо їх наявність тільки в конфігураційній ентропії. У такому наближенні вираз для зміни вільної енергії, що припадає на один вузол підрешітки, в якій зникає порядок, має вигляд:

$$\Delta F = \bar{E}_n(x_1 + x_2) - \varphi(x_1 - x_2)^2 + kT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + (1 - x_1 - x_2 - (f_{AB} + f_V)n_V) \ln(1 - x_1 - x_2 - (f_{AB} + f_V)n_V) - (x_1 + x_2) \ln f) \quad (9)$$

Вирішуючи систему рівнянь для визначення рівноважних x_1, x_2 :

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial x_1} = \frac{\partial \Delta F}{\partial x_2} = 0 \quad (10)$$

маємо:

$$u = \frac{2f(1 - f_0u) \exp(-\beta)}{\sqrt{1 - z^2} + 2f \exp(-\beta)} \quad (11)$$

$$\ln \frac{1 + z}{1 - z} = \frac{4\gamma\beta fz(1 - f_0u) \exp(-\beta)}{\sqrt{1 - z^2} + 2f \exp(-\beta)}$$

де $\beta = \bar{E}_n/kT$, $\gamma = 2\varphi/\bar{E}_n$, $u = x_1 + x_2$, $z = (x_1 - x_2)/(x_1 + x_2)$, $f_0 = f_{AB} + f_V$.

Аналізуючи (5), можна бачити, що концентрація нестійких пар u порівняно з



розглянутим в [7 - 10] неопроміненим кристалом зменшується в $(1 - f_0 u)^{-1}$ разів.

Дослідимо тепер вплив радіаційних дефектів на температуру фазових переходів. ФП II роду здійснюються за умови:

$$\frac{\partial f_1(z)}{\partial z} = \frac{\partial f_2(z)}{\partial z} \text{ при } z = 0 \quad (12)$$

де $f_1(z)$ и $f_2(z)$ - функції, що стоять у лівій та правій частині (6). Залежності T_{c1} (температури суперіонного фазового переходу) і T_{c2} (температури ФП, що знищує порядок у напрямку народження НП), які впливають з (7) можуть бути апроксимовані виразами:

$$T_{c1} = \frac{\bar{\bar{E}}_n}{k \ln(2\gamma^2 f(1 - f_0 u_V))} \quad (13)$$

$$T_{c2} = \frac{4\varphi^2(1 - f_0 u_V)}{k \bar{\bar{E}}_n}$$

При $T > T_{c1}$ відбувається швидке зростання концентрації НП. У температурному інтервалі $T_{c1} < T < T_{c2}$ в кристалі з'являється спонтанна поляризація ($z \neq 0$), яка, на відміну від сегнетоелектричної, створюється не малими статичними зміщеннями атомів, а переважним народженням короткоживучих нестійких пар у напрямку самоузгодженого поля таких самих пар. Залежність температури «сильного» ФП I роду от n_V можна отримати з умови: $\Delta F = 0$ при $u = (1 - f_0 u_V)$, $z = 1$, $f_0 u_V \ll 1$.

$$T_c = T_{c0} + \frac{\varphi n_V (f_{AB} + f_V)}{k \ln f} \quad (14)$$

де T_{c0} - температура ФП в неопроміненому СК.



Висновки

Багато експериментальних даних свідчать про анізотропію дефектних структур і наявність кореляції в системі рухомих іонів СІК. Зокрема, в [11] при дослідженні методами непружного розсіювання нейтронів та нейтронної дифракції халькогенідів міді та срібла було показано, що зміщення іонів міді та срібла можна розглядати як ангармонічні коливання з великою амплітудою та зниженим енергетичним бар'єром. У моделі [7-10] присутні осцилятори з власною частотою, що лежить в області спектра, що розглядається, і аномально великим згасанням. Такими осциляторами є НП вакансія - атом у міжвузлі, концентрація яких різко зростає при СІ ФП. Таким чином, можна зробити висновок, що рухливі іони в СІК не мігрують хаотично по кристалу, а більшу частину часу роблять ангармонічні коливання поблизу вузлів решітки, так що важливу роль відіграє рух мобільних іонів у «своїх» елементарних комірках.

Показано, що моделі НП опромінення підвищує температуру СІ ФП і знижує температуру високотемпературного ФП II роду. Таким чином, в опроміненому СІК зменшується сфера існування фази впорядкованого виникнення НП. Слід зазначити, що якби СІ ФП супроводжувався зростанням концентрації пар Френкеля, а не НП, опромінення ініціювало б такий перехід як будь-який вплив, що збільшує дефектність решітки.